

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11339866 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 99**

(51) Int. Cl

**H01M 14/00**  
**H01L 31/04**

(21) Application number: **10146790**

(22) Date of filing: **28 . 05 . 98**

(71) Applicant: **SHARP CORP**

(72) Inventor:  
**INOUE YUKO**  
**OBATA TAKATSUGU**  
**KAN REIGEN**  
**YONEDA TETSUYA**  
**UI KOICHI**

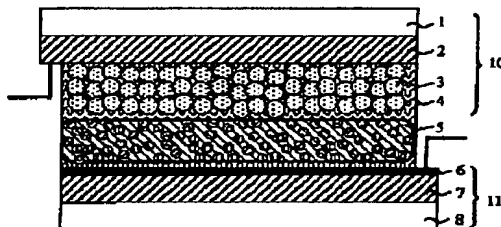
(54) **PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND  
PIGMENT SENSITIZING SOLAR BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce a leakage of an electrode and prevent a short circuit between a working film and a counter electrode by providing a working electrode having a semiconductor film covered with a pigment, the counter electrode arranged to face it, and a solid film made of a polymer porous film pinched between them, and holding the electrolyte in the voids of the solid film.

**SOLUTION:** A working electrode 10 is provided with a light transmitting conductive layer 2 provided on the surface of a glass 1 and a semiconductor layer 3 covered with a pigment on it to form a photo-electrode. A counter electrode 11 is provided with a light transmitting conductive layer 7 carrying platinum 6 on the surface of a glass 8. An electrolyte 4 is filled in the voids of the semiconductor layer 3 and a solid layer 5 made of a polymer porous film. The polymer porous film made of polyethylene can be used for the solid layer 5. A semiconductor adsorbing the pigment is not limited in particular as far as it is generally used as a photoelectric converting material, and titanium oxide or zinc oxide can be used, for example.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339866

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-146790

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月28日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 井上 祐子

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 小幡 孝嗣

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 韓 礼元

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 隆彌

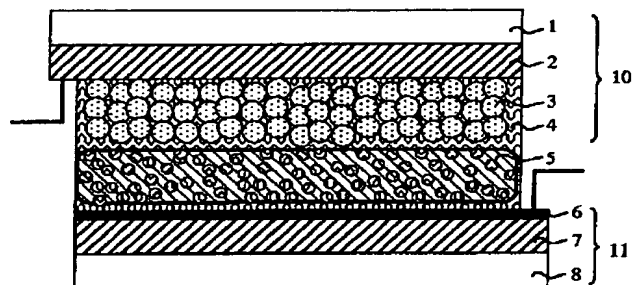
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を有し、長期間安定な光電変換素子及び太陽電池を容易に提供することを目的とする。

【解決手段】 色素で被覆された半導体膜を有する作用電極と、前記作用電極に対向して設けられた対極と、前記作用電極と前記対極の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層とを有し、前記固体層の空隙に電解液を保持することを特徴とする光電変換素子により上記目的を達成する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 色素で被覆された半導体膜を有する作用電極と、前記作用電極に対向して設けられた対極と、前記作用電極と前記対極の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層とを有し、前記固体層の空隙に電解液を保持することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】 前記固体層は、導電性を有する高分子多孔膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】 前記固体層の平均孔径が 0.01～5  $\mu$ m の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】 前記固体層の平均空孔率が 30～60% の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 5】 前記請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電変換素子に関する。特に太陽電池などに利用される光電変換素子に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 光電変換材料とは、光が照射されるとその材料内の原子に束縛されていた電子が光エネルギーにより自由に動けるようになり、これにより自由電子と自由電子の抜け孔（正孔）が発生し、これら自由電子と正孔とが効率良く分離するために、連続的に電気エネルギーを取り出すことができる材料、すなわち、光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる材料である。このような光電変換材料は、例えば太陽電池などに利用されている。

【0003】 有機化合物を用いた太陽電池には p n 接合型太陽電池、ショットキー接合型太陽電池、色素増感型太陽電池などがある。そのうち、色素増感型太陽電池は高変換効率を示すため広く注目されている。色素増感型太陽電池は、例えば、色素を吸着させた半導体電極及び対極と、これら電極間に挟持された電解質層から主に構成されており、半導体電極に光が照射されるとこの電極側で電子が発生し、発生した電子が電気回路を通過して対極に移動し、対極に移動した電子が電解質中をイオンとして移動して半導体電極に戻り、これが繰り返されて電気エネルギーを取り出すことができるものである。

【0004】 この色素増感型太陽電池で用いられている電解質は主として電解液が用いられている。しかし、電解液を十分に保持できず、作用電極と対極のすき間から電解液が漏れ出したり揮発したりしてしまうという問題がある。また、作用電極と対極が接触し短絡するという問題がある。

【0005】 そこで、電解液の代わりに固体状の電解質

を用いたものも報告されている。例えば特開平 7-288142 号公報には、固体中に酸化還元系を含有しているイオン伝導体を用いた太陽電池が記載されている。特開平 8-236165 号公報や特開平 9-27352 号公報には高分子固体電解質を用いた太陽電池が記載されている。また、WO93/20569 にも固体電解質を用いた太陽電池が記載されている。

【0006】 さらに、Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 44(1996), p. 99-117 にはアナターゼ型酸化チタン電極層の上にルチル型酸化チタン層と、黒鉛からなる対極とを堆積し、色素を酸化チタンに吸着させた後に 3 層を電解液で満たした構造の太陽電池が記載されている。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】 特開平 7-288142 号公報や WO93/20569 のように固体状の電解質を用いると液漏れという問題は解決するものの、特開平 7-288142 号公報や特開平 8-236165 号公報、特開平 9-27352 号公報ではイオン伝導体の伝導度が低いため変換効率が低いという問題がある。また、WO93/20569 では作用電極と電解質層の接触面積が小さいため電子の移動が効率良く行われなため変換効率が低いという問題がある。

【0008】 さらに、Solar Energy Material and Solar Cells, vol. 44(1996) p. 99-117 の方法では電極と対極との間にルチル型酸化チタン層があるので短絡は防げるものの、酸化チタンなどの半導体を用いた場合には、電解液が漏れ出したり揮発したりしてしまうという問題は解決しておらず、また、ルチル型酸化チタン層が色素を吸着してしまうので色素吸着効率が悪いという問題がある。

【0009】 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高い導電率を示し作用電極と電解質層との接触面積が大きい電解液を用いたまま、電解液を保持して液漏れを軽減し、さらに作用電極と対極との短絡を防いだことにより優れた光電変換効率を有する光電変換素子と、この光電変換素子を使用した太陽電池を提供することを目的とする。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】 本発明の光電変換素子は、色素で被覆された半導体膜を有する作用電極と、前記作用電極に対向して設けられた対極と、前記作用電極と前記対極の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層とを有し、前記固体層の空隙に電解液を保持することを特徴とする。また、前記固体層は、導電性を有する高分子多孔膜であることを特徴とする。また、前記固体層の平均孔径は 0.01～5  $\mu$ m の範囲であることを特徴とする。前記固体層の平均空孔率が 30～60% の範囲であることを特徴とする。また、前記光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池を提供する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る色素増感型太陽電池の概念を模式的に説明図である図1を用いて構成を説明する。本発明にかかる色素増感型太陽電池は、作用電極10と、この作用電極10と対向する対極11と、作用電極10と対極11の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層5と、電解液4とから構成される。作用電極10はガラス1の表面に設けられた光透過性導電層2とその上に色素で被覆された半導体層3を設けて構成され、光電極を構成している。対極11はガラス8の表面に白金6を担持した光透過性導電層7を設けて構成されている。色素で被覆された半導体層3と高分子多孔膜からなる固体層5の空隙には、電解液4が充填される。

【0012】本発明において、作用電極10と対極11の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層5としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロース系などからなる高分子多孔膜などを用いることができ、単層でも同種もしくは異種の材料の積層でもよい。

【0013】特に光電変換素子として用いるためには、高分子多孔膜からなる固体層が光に対して強い性質を持つことが必要である。また、熱に対しても強いほうが好ましい。光や熱に対して弱いと長期安定性が悪くなる問題が生じる。また、高分子多孔膜からなる固体層は用いられている電解液に不溶で、電解液中で形状や性質が変わらないことが必要である。電解液に溶解したり反応したりすると、電解液を保持できなくなったり、電池の形状が変化する問題が生じる。

【0014】また、高分子多孔膜からなる固体層5は導電性を有していてもよい。導電性を有する高分子としてはポリアセチレン、ポリ(D-フェニレン)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの導電性を有する高分子はドーパントが添加されていてもよい。

【0015】本発明の固体層5の平均空孔率は30~60%、好ましくは30~55%、さらに好ましくは35~45%である。平均空孔率が30%未満では電解液の担持量が少なくなるため、固体層5の電気抵抗が高くなり電池としての性能が低下する。一方、平均空孔率が65%を越えると機械的強度や電解液の保持能力が低下する。

【0016】また、本発明の固体層5の平均孔径は0.01~5 $\mu$ m、好ましくは0.05~3 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1 $\mu$ mである。平均孔径が0.01 $\mu$ m未満ではイオン透過性が低下し、電気抵抗が高くなり電池としての機能が十分ではない。一方、平均孔径が5 $\mu$ mを越えると電解液の保持能力が低下する。

【0017】固体層5の厚さとしては10~50 $\mu$ mが好ましく、15~25 $\mu$ mがさらに好ましい。固体層5の厚さが10 $\mu$ m未満では機械的強度が十分ではなく、

短絡を起こしやすいという問題も生じる。一方、固体層5の厚さが50 $\mu$ mを越えると電池1個当たりの固体層の閉める体積割合が高くなるため、電池容量が低下し好ましくない。また、電極間の距離が離れるので、電荷の拡散が悪くなる問題が生じる。

【0018】また、本実施の形態で用いた色素を吸着させた半導体としては、一般に光電変換材料用に使用されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、など公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。なかでも、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。なお、本発明で使用される酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタ酸化チタン、オルソ酸化チタンなどの種々の酸化チタン、あるいは水酸化チタン、含酸化チタンなどのいずれでもよい。

【0019】半導体層に色素を被覆させる方法としては、例えば基板上に形成された半導体膜を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。ここで使用することができる色素は光増感剤として機能する色素が好ましく、特に可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持ち、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基、メルカプト基、ホスフィノ基またはホスホニル基などの結合基の1種または2種以上を、1つまたは2つ以上有する有機色素が好ましい。太陽光のうち可視光および/または赤外光を吸収し、励起して電子を発生させることができるとともに、かかる結合基により半導体に強固に吸着することができるからである。具体的には、メタルフリーフタロシアニン系色素；NK1194、NK3422（日本感光色素研究所製）などのシアニン系色素；NK2426、NK2501（日本感光色素研究所製）などのメロシアニン系色素；ローズベンガル、ローダミンBなどのキサンテン系色素；マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットなどのトリフェニルメタン系色素；銅フタロシアニンまたはチタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、またはルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛を1以上含有する錯体（特開平1-220380号公報、特公平8-15097号公報に記載）などの金属錯塩などが挙げられる。なかでも分光増感の効果や耐久性に優れているため金属錯体が好ましい。

【0020】また、電極として使用する導電膜は特に限定されるものではないが、例えば、ITO、SnO<sub>2</sub>などの透明導電膜が好ましい。これら電極の製造方法及び膜厚などは適宜選択することができる。

【0021】電解液4としては、特に限定されるものではなく、レドックス系（電荷移動リレー）を含むのが好ましい。好ましいレドックス系としては、ヨウ素

( $I_2$ ) / ヨウ素 ( $I_3^-$ ) 溶液、臭素 ( $Br_2$ ) / 臭素 ( $Br_3^-$ ) 溶液、ヒドロキシ溶液、または未結合電子を運搬する遷移金属錯体溶液を挙げることができる。電解液中に存在する電荷移動リレーは電荷を一方の電極から他方の電極へと運搬する。電荷移動リレーは純粋な仲介物質として作用し、電池の作動の間には化学的変化を受けない。本発明の光電変換素子における電解液は半導体に被覆した色素が不溶性を示すような有機溶剤中に溶解しているのが好ましい。これは、長期安定性を有するという利点を与える。

【0022】電解液に好ましい溶剤としては、限定的ではないが、水、アルコール及びその混合物、炭酸プロピレン、炭酸エチレンおよびメチルピロリドンのような非揮発性有機溶剤、非揮発性有機溶剤と例えばアセトニトリル、エチルアセテートまたはテトラヒドロフランのような粘性低下剤との混合物などを挙げることができる。別の溶剤としては、ジメチルスルホキシドまたはジクロロエタンを挙げることができる。混和性であるならば、上記溶剤の任意の混合内を使用することができる。

【0023】このような構成を有する太陽電池において、光電変換材料用半導体に吸着した色素に太陽光を照射すると、色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生した電子は半導体さらに外部回路を通して対極11に移動する。対極11に移動した電子は電解液中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた色素は酸化体の状態になっている。このようにして電子が流れ、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

【0024】以下に本発明の光電変換素子および太陽電池の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

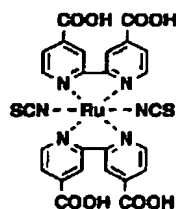
(実施例1) 市販の酸化チタン粒子(テイカ株式会社製、商品名AMT-600、アナターゼ型結晶、平均粒径20nm、比表面積50m<sup>2</sup>/g) 4.0gとジエチレングリコールモノメチルエーテル20mlをガラスビーズを使用し、ペイントシェイカーで6時間分散させ酸化チタン懸濁液とした。

【0025】次いで、この酸化チタン懸濁液をドクターブレードを用いて、10μm程度の膜厚でガラス板に塗布し、100℃で30分予備乾燥した後、500℃で40分焼成し、膜厚8μm程度の酸化チタン膜を得た。

【0026】さらに、式(1)：

【0027】

【化1】



【0028】で表された色素をエタノールに溶解した。この色素の濃度は $2 \times 10^{-4}$ モル/lであった。

【0029】続いて、上述で得られた酸化チタン膜を具備したガラス基板を、上記色素溶液に30分間浸漬し、光電変換材料用半導体(試料A)を得た。次いで、試料Aを一方の電極とし、対極として白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。これら2つの電極の間に厚さ15μmのポリエチレン多孔膜を挟持し、電解液を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の光電変換素子(試料B)を作成した。なお、前記電解液は、体積比が1:4であるアセトニトリル/炭酸エチレンの混合溶媒に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドとヨウ素とを、それぞれの濃度が0.46モル/l、0.06モル/lとなるように溶解したものをを用いた。

【0030】得られた試料Bの光電変換素子にソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、η(変換効率)は1.7%であり、太陽電池として有用であることがわかった。この試料Bを1ヶ月室温、大気中、暗下で放置後、ソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、η(変換効率)は1.6%であった。

【0031】(比較例1) 試料Aを一方の電極とし、対極として白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。これら2つの電極の間に実施例1と同様の電解液を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、試料Dを得た。この試料Dにソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、ηは1.8%であった。この試料Dを1ヶ月室温、大気中、暗下で放置後、ソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、η(変換効率)は0.3%であった。

【0032】実施例1および比較例1から明らかなように、作用電極と対極の間に挟持された高分子多孔膜からなる固体層を設けると、長期間安定した光電変換効率を示す光電変換素子を得られる。

【0033】(実施例2) 実施例1においてポリエチレン多孔膜を導電性を有するヨウ素を添加したポリアセチレン多孔膜にした以外は実施例1と同様にして本発明の光電変換素子(試料E)を作成した。得られた試料Eの光電変換素子にソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、η(変換効率)は2.1%であり、太陽電池として有用であることがわかった。この試料Eを1ヶ月間室温、大気中、暗下で放置後、ソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、η(変換効率)は1.8%であった。

【0034】実施例2および実施例1より明らかなように、作用電極と対極の間に挟持された導電性を有する高分子多孔膜からなる固体層を設けると、光電変換効率が

向上し、長期間安定した光電変換効率を示す光電変換素子を得られることがわかった。

【0035】上述のようにして得られた光電変換素子は、本実施の形態で説明したような太陽電池に限らず、光スイッチング装置、センサなどの光電変換装置に好適に使用することができる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、高分子多孔膜によって電解液が洩れ出したり揮発したりすることが減少し、電解液を十分保持することができ、さらに短絡を防ぐことができ、長期間安定した光電変換効率を示す光電変換素子を得ることが可能となる。また、高分子多孔膜は色素吸着後に電極間に挟持されるので、色素吸着を妨げない。

【0037】さらに導電性を有する高分子多孔膜を用いると電解液だけではなく高分子多孔膜を通して電子が移\*

\* 動するので、変換効率が向上する。

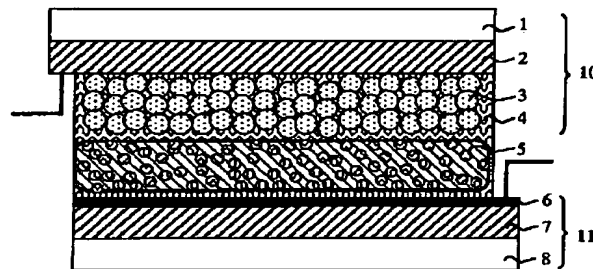
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子の層構成を模式的に示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス
- 2 光透過性導電層
- 3 色素で被覆された半導体層
- 4 電解液
- 5 高分子多孔膜からなる固体層
- 6 白金
- 7 光透過性導電層
- 8 ガラス
- 10 作用電極
- 11 対極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 米田 哲也  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内 ※

※(72)発明者 宇井 幸一  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内